

10- W2608-01

**THERMAL RECORDING SHEET**

**Patent number:** JP58181686  
**Publication date:** 1983-10-24  
**Inventor:** YAMAGUCHI TERUHIRO; others: 04  
**Applicant:** MITSUI TOATSU KAGAKU KK  
**Classification:**  
**- international:** B41M5/18  
**- european:**  
**Application number:** JP19820064695 19820420  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP58181686**

**PURPOSE:** To obtain a recording sheet with a gradation property which is better in the rising of the color development density at the moment of heating by using one or more kinds of specified 2, 2'-methylene diphenyl compounds as developer for a thermal recording sheet.

**CONSTITUTION:** 2,2'-methylenediphenol compound as given by the formula (where, R represents hydrogen, alkyl group with C1-C12, cycloalkyl group with C3- C10, alalkyl group or phenyl group with C7-C10, which may be identical or different) and a coloring agent developing color by a melt reaction with the developer are separately dissolved or dispersed in water or a solvent and mixed together. An appropriate binder is added to the mixture and the mixed liquid thus obtained is applied on a supporting body such as paper and synthetic resin film and dried. The quantities of the components shall be 1-15pt.wt. for the coloring agent, 1-95pt.wt. for the developer of the formula and 1-40pt.wt. for the binder.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 特許公報(B2)

平4-33

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/30

識別記号

庁内整理番号

②④公告 平成4年(1992)1月6日

6956-2H B 41 M 5/18 108

発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録シート

⑰ 特 願 昭57-64695

⑱ 公 開 昭58-181686

⑲ 出 願 昭57(1982)4月20日

⑳ 昭58(1983)10月24日

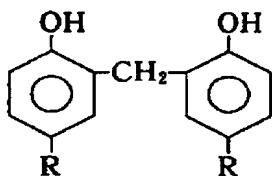
⑳ 発 明 者 山 口 彰 宏 神奈川県鎌倉市岩瀬1-1-21  
 ㉑ 発 明 者 川 島 三 郎 神奈川県横須賀市大矢部4-37-14  
 ㉒ 発 明 者 山 口 桂 三 郎 神奈川県川崎市高津区上作延600-1  
 ㉓ 発 明 者 杉 本 賢 一 神奈川県横浜市保土ヶ谷区峰沢町105  
 ㉔ 発 明 者 田 辺 良 満 神奈川県横浜市戸塚区飯島町2070  
 ㉕ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 ㉖ 審 査 官 深 津 弘  
 ㉗ 参 考 文 献 特開 昭57-64594 (JP, A) 特公 昭54-16863 (JP, B2)

1

2

## ⑮ 特許請求の範囲

## 1 一般式(I)



(I)

(式中、Rは水素、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>のシクロアルキル基、C<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>のアラルキル基もしくはフェニル基を示し、互いに同一であっても異なつていてもよい。)で表わされる2,2'-メチレンジフェノール化合物の1種または2種以上を顔色剤として含有することを特徴とする感熱記録シート。

## 発明の詳細な説明

本発明は感熱記録シートに関する。

従来、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系などの電子供与性呈色性化合物からなる発色剤(以下、発色剤とよぶ)と、粘土類(活性白土等)、フェノール化合物、芳香族カルボン酸、芳香族多価金属塩等の固体酸からなる顔色剤との呈色反応を利用して、熱により両発色物質を接触せ

しめて発色画像を得るようにした、いわゆる、染料発色タイプの感熱記録シートは良く知られている。

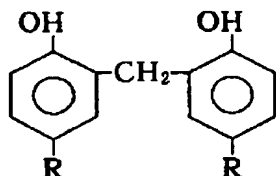
一般に、感熱記録シートが備えるべき性能条件として、それ自体無色ないし淡色で、シート製造直後および長期保存後にも変らない優れた発色性能は勿論、発色画像が堅牢で、光や湿度に対して十分安定であることが要求され、その他経済的に製造しうるものでなければならない。既に提案されている感熱記録用の顔色剤およびそれを塗布したシートは性能的に一長一短あるが、これらの感熱記録シートは2つの反応体が説触して支持体上に塗布されているために、複写時に加熱する以前に発色してカブリを生ずること、耐光性、耐水性などの発色画像の保存性が悪いこと、加熱した瞬時に発色しないことなどの欠点があり、さらに優れた感熱記録シートが望まれている。特に近年、加熱パルス幅の短い高速プリンター用として、加熱瞬時での発色濃度の立ち上がりが良好で、階調性のある新規な顔色剤の出現が要望されていた。

本発明者らは加熱瞬時の発色濃度の立ち上がりが良好な感熱記録シートを提供することを目的として鋭意検討した結果、次の述べる新規な顔色剤を用いた感熱記録シートの発明に成功し、本課題

BEST AVAILABLE COPY

を解決した。

すなわち、本発明の感熱記録シートは一般式 (I)



(I)

(式中、Rは水素、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、 $C_7 \sim C_{10}$ のアラルキル基もしくはフェニル基を示し、互に同一であつても異なつてもよい。)で表わされる2, 2'-メチレンジフェノール化合物の1種または2種以上を顕色剤として含有することを特徴とするものであつて、従来のビスフェノールAを用いた記録シートに比較して、発色濃度の立ち上がりが極めて鋭く、同等またはそれ以上の発色濃度を示す。また発色画像は耐光堅牢性、耐水性に優れ、その経時による濃度低下は非常に小さく、かつ取扱いまたは保存性に極めて有利な感熱記録シートが安価に得られる利点を有している。

本発明における一般式 (I) で表わされる顕色剤としては、下記のような例示化合物があるが、これに限定されるものではない。

2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-iso-プロピルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-tert-ブチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-tert-オクチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5- $\alpha$ -メチルベンジルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジエチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ-iso-プロピルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ-tert-オクチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジシクロヘキシルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジフェニルジフェニルメタ

ン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-エチル-5'-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-sec-ブチル-5'-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-tert-ブチル-5'-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-tert-オクチル-5'-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-シクロヘキシル-5'-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-シクロヘキシル-5'-sec-ブチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-5'-メチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-5'-tert-ブチルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシ-5-フェニル-5'-エチルジフェニルメタンなどを挙げる事ができる。

本発明の感熱記録シートの一般的製造法を以下に述べる。発色剤としては、一般式 (I) で表わされる顕色剤と溶解反応によつて発色する各種のものを使用し得る。例えば、3, 3'-ビス (4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド (クリスタルバイオレットラクトン)、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-クロロ-8'-メトキシスピロピラン、3-メチル-2, 2'-スピロビス (ベンゾ [f] クロメン) 等の通常の電子供与性呈色性化合物が挙げられる。

上記のような無色または淡色の発色剤、一般式 (I) で表わされる顕色剤を、バインダーを水または有機溶剤に溶かした溶液もしくは分散した液によく混合した混合液を調製する。この混合液の調製に用いられるバインダーを列挙すると、スチレンブタジエンポリマー、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリスチレン、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、アラビアゴムのような合成ポリマー、天然または天然変性高分子を挙げる事ができる。また用いられる溶媒を列挙すると、ベンゼン、トルエン、アセトン、塩化メチレン、

5

酢酸エチル、シクロヘキサン等の有機溶剤や水が挙げられる。

得られた混合液を紙、天然または合成樹脂フィルム等の支持体に塗布乾燥する。

前記混合液を支持体中に抄き込んでよい。上記混合方法および塗布方法は本発明の感熱記録シートに限定するものではなく、例えば、前記発色剤をバインダー溶液と混合し、別に前記顕色剤をバインダー溶液と混合しておいて、両混合液を混ぜ合わせて支持体に塗布してもよいし、両混合液を別々に二度に分けて支持体に塗布することもできる。また両混合液を支持体の同一面または別々の面、あるいは異った支持体にそれぞれ塗布することもできる。

感熱記録シートを構成する各成分の相対量は種々あり、適当な範囲は発色剤 1～15重量部、発色剤（一般式（I）） 1～95重量部、およびバインダー 1～40重量部である。この重量は乾燥状態におけるものである。

本発明の感熱記録シートは製造中および塗布乾燥から加熱前まで発色剤と顕色剤とが互いに接触しているにもかかわらず、発色カブリを生じないこと、複写前のシートを露光しても発色性能の低下がなく経時安定性が良く、加熱時に瞬時発色し、しかも発色した画像は耐光性、耐光性が極めて良好である。

以下、本発明を実施例により説明する。

記録シートの各種性能の測定方法および評価は次の方法によつた。

#### 1 発色濃度

記録シートをサーモテスト・ローディアセタ（SETARAM社製、7401型）を使用して

加熱時間 5秒

加熱時の加熱体／記録シート圧力 10g/cm<sup>2</sup>

加熱温度範囲 60～180℃

の条件で加熱発色させる。TSS型ハンター比色計（東洋精機製）でアンバーフィルターを用いて、加熱発色後10分について反射率（I）を測定した。反射率が低い程発色濃度は高くなる。

#### 2 発色像の耐光性

6

1の方法で発色させたシートをカーボンアーク灯により30分～4時間の範囲で光照射し、

1と同様にハンター比色計で測定し、

Io：未発色シートの反射率、Is：照射前の発色シートの反射率、In：照射n時間後の発色シートの反射率を用いて

$$\text{残存率} = \frac{I_n}{I_o - I_n} \div \frac{I_s}{I_o - I_s} \times 100(\%)$$

で表示した。

10 残存率は高い程好ましい。

#### 3 保存安定性

未発色および発色させた記録シートを25℃で6ヶ月間放置した後、放置前の未発色および発色シートの反射率をKo、Ko'とし、放置後の反射率をそれぞれK、K'とする。K-KoおよびK'-Ko'の差が小さい程保存安定性は好ましい。

#### 4 耐水性

発色させた記録シートを水中に2時間保存し、発色像の濃度変化を肉眼で観察した。

#### 20 実施例 1

A液：クリスタルバイオレットラクトン 7g  
10重量%ポリビニルアルコール（クラレ #217） 30g  
水 13g

25 B液：2，2'-ジヒドロキシジフェニルメタン 7g  
10重量%ポリビニルアルコール 30g  
水 13g

上記A液およびB液をそれぞれ別々にサンドグラインデイングミルで分散液を調製し、A液対B液をそれぞれ3部対67部を混合し、これを上質紙に乾燥塗布量が2.5～3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録シートを得る。

得られた感熱記録シートの性能評価を行なつた。その結果を表-1に示す。

#### 35 実施例 2～11および比較例 1

実施例1において顕色剤のみを他の顕色剤にかえて感熱記録シートを得た。得られた感熱記録シートの性能評価を行なつた。表-1に使用した顕色剤および性能評価の結果を示す。

## 表

—

1

実施例	顔 色 剤	融点 (°C)	発色濃度 (反射率(I)%)						
			60	80	100	120	140	160	180 (°C)
1	2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン	118~119	40.8	35.1	14.6	11.1	11.0	11.0	10.5
2	2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメチルジフェニルメタン	125~126	43.1	42.9	40.9	14.7	10.6	10.1	9.7
3	2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジエチルジフェニルメタン	117~118	41.1	39.0	14.2	11.0	10.9	10.9	10.4
4	2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタン	153~154	44.6	44.5	44.2	43.8	25.0	11.0	10.2
5	2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ-tert-オクチルジフェニルメタン	150~151	44.8	44.5	44.4	43.5	18.1	10.0	9.5
6	2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ- $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジルジフェニルメタン	130~131	44.5	44.1	36.8	12.1	10.7	10.1	9.6
7	2,2'-ジヒドロキシ-5-tert-ブチル-5'-メチルジフェニルメタン	136~137	44.0	43.5	43.1	21.0	10.8	10.2	9.5
8	2,2'-ジヒドロキシ-5-シクロヘキシル-5'-メチルジフェニルメタン	114~115	43.8	43.5	12.1	10.9	10.2	10.0	9.4
9	2,2'-ジヒドロキシ-5-シクロヘキシル-5'-sec-ブチルジフェニルメタン	112~113	44.5	44.1	10.6	10.2	10.1	9.7	9.2
10	2,2'-ジヒドロキシ-5- $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル-5'-メチルジフェニルメタン	119~120	44.3	44.0	35.6	10.5	10.3	9.9	9.1
11	2,2'-ジヒドロキシ-5- $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル-5'-tert-ブチルジフェニルメタン	125~126	44.2	44.0	41.2	15.8	10.2	9.8	9.4
比較例	ビスフェノールA	156	—	38.5	24.6	15.8	10.3	9.3	—

BEST AVAILABLE COPY

実施例	耐光性 (残存率%)				保存安定性(反射率)				耐水性
	照射前	0.5	2	4 (hr)	未発色シート		発色シート		
					保存前 〔K <sub>0</sub> 〕	6ヶ月後 〔K〕	保存前 〔K <sub>0</sub> 〕	6ヶ月後 〔K'〕	
1	100	98.0	80.1	25.0	87.4	87.3	14.8	16.0	○
2	100	97.1	79.6	23.7	87.3	87.0	15.0	16.1	○
3	100	98.7	82.1	24.6	88.1	87.5	15.7	16.4	○
4	100	95.8	77.8	21.9	88.5	88.4	15.1	16.0	○
5	100	94.2	77.0	21.1	84.8	84.5	14.8	15.4	○
6	100	98.0	80.1	22.2	87.1	86.8	15.2	16.0	○
7	100	96.8	78.1	26.5	88.5	88.4	16.1	16.9	○
8	100	96.0	75.5	27.1	89.1	88.9	15.5	16.3	○
9	100	96.8	79.1	28.1	88.8	88.4	15.1	16.0	○
10	100	97.5	82.3	29.1	89.6	89.4	14.6	15.5	○
11	100	96.1	80.7	27.2	88.8	88.3	14.8	15.7	○
比較例	100	97.8	79.0	25	88.4	88.2	15.0	15.9	○

## 実施例 12

A液：クリスタルバイオレットラクトン 7g  
 10重量%ポリビニルアルコール（クラレ  
 #217） 30g  
 水 13g  
 計50g

B液：2, 2'-ジヒドロキシー-5-シクロヘキ  
 シル-5'-メチルジフェニルメタン 7g  
 10重量%ポリビニルアルコール（クラレ  
 #217） 30g  
 水 13g  
 計50g

上記A液およびB液をそれぞれ別々にサンドグ  
 ラインディングミルで分散液を調製し、A液とB

液を10部対20部で混合し、さらに軽質炭酸カルシ  
 ウム分散液（60%重量%）9.3部を加え、これを  
 上質紙に乾燥塗布量が4.5g/m<sup>2</sup>となるように塗  
 布、乾燥して感熱シートを得た。

35 得られた感熱シートについて、下記の方法で性  
 能評価を行った。結果を表-2に示した。

## (1) 発色濃度

感熱シートを表面温度200℃のメタルブロック  
 に5秒間接触させて発色する。発色1時間後にハ  
 ンター比色計（東洋精機製）のアンバーフィルタ  
 ーを用いて反射率を測定した。反射率が低い程発  
 色濃度は高い。

## (2) 発色画像の耐光性

(1)で発色した感熱シートをカーボンアークフエ

## 11

イドメーターを用いて2時間暴露する。試験後の発色濃度の変化をハンター比色計で測定する。残存率が高い程好ましい。

## (3) 感熱シートの地汚れの程度

塗工して得た感熱シートの地汚れの程度をハンター比色計を用いて測定する。反射率が高い程地汚れが少ない。

## (4) 感熱シートの保存安定性

塗工して得た感熱シートを40%/90°C RHの恒温恒湿機に24時間保存し、試験後の自己発色の程度をハンター比色計を用いて測定する。反射率が高い程保存安定性がよい。

## 比較例 2

実施例12において、顕色剤を2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)に代えたほかは実施例12と同様にして感熱記録シートを得た。

得られた感熱シートについて、実施例12と同様に評価を行い、結果を表-2に示した。

## 比較例 3

実施例12において、顕色剤を2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)に代えたほかは実施例12と同様にして感熱記録シートを得た。

得られた感熱シートについて、実施例12と同様

## 12

に評価を行い、結果を表-2に示した。

表-2の結果より、

- ① 2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)は感熱シート作成時に汚れが発生し、また、感熱シートの保存安定性も悪い  
② 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)は発色濃度が低く、発色画像の耐光性も悪いことが判る。

表 - 2

	実施例12	比較例 2	比較例 3
発色濃度	9.2%	9.5%	20.5%
発色画像の耐光性	78.5%	75.0%	62.0%
感熱シートの地汚れ	88.5%	76.4%	87.1%
感熱シートの保存安定性	85.9%	63.8%	86.1%